ÜBER

DIPHENYLAMINDERIVATE

UND

AZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OTTO ERNST

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

ÜBER

DIPHENYLAMINDERIVATE

UND

AZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OTTO ERNST

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

Über

Diphenylindenylit

und

Azine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der Philosophie

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Kiel

vorgelegt

von

Otto Ernst

aus Hamburg

Wismar i. M.

Buchdruckerei Hinstorff

1906

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Piccard für sein reges Interesse an der Arbeit, Herrn Prof. Nietzki für den bewährten Rat, den er mir während meines Studiums stets zu Teil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0138

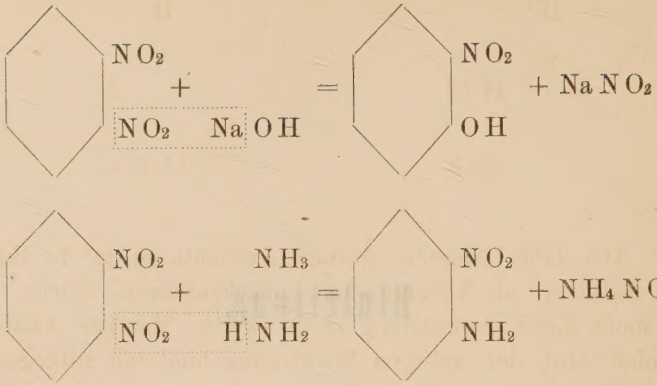
Einleitung.

Die Monosubstitutionsprodukte des Benzols zeichnen sich vor denen der „fetten“ Kohlenwasserstoffe wesentlich durch die grössere Stabilität ihrer Substituenten aus; es gilt dies im Besonderen von den Halogenderivaten. Während z. B. das Chloratom im Chlormethyl leicht gegen die Hydroxylgruppe, den Blausäurerest oder andere Reste saurer oder basischer Natur ersetzbar ist, ist das Halogen des Chlorbenzols eines solchen Austausches nicht fähig.

Anders liegen die Verhältnisse beim Benzol, wenn mehrere Substituenten vorhanden sind. Es kann dann einer der Substituenten ungleich labiler, beweglicher sein als die anderen und die Fähigkeit zu jenem Gruppenaustausch selbst in bedeutendem Grade erlangen.

Besonders ist dies bei einigen Benzolderivaten der Fall, welche mehrere Nitrogruppen oder auch ein Halogenatom neben Nitrogruppen im Kern enthalten, und deren Charakter ein überwiegend saurer ist; doch kommt auch hier noch die Stellung der Substituenten zueinander als wesentlicher Faktor in Betracht. So tauschen z. B. von den Dinitroderivaten nur diejenigen mit Orthostellung eine der Nitrogruppen gegen Reste gewisser basischer Verbindungen aus.

Wässerige Natronlauge und Ammoniak reagieren mit Orthodinitrobenzol in der Art, dass eine Nitrogruppe gegen das Hydroxyl, beziehungsweise die Amidogruppe ersetzt wird,



bei welchen Reaktionen salpetrigsaures Natron resp. salpetrigsaures Ammon als Nebenprodukt entsteht.

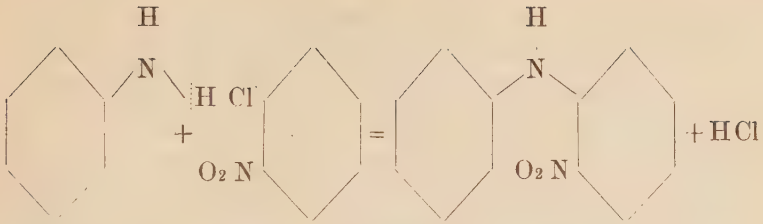
Meta- und Paradinitrobenzol sind dieses Austausches nicht fähig.

Wie nun die Nitrogruppe auf eine zu ihr in Orthostellung stehende Gruppe gleicher Art einen lockernden Einfluss ausübt, so thut sie es in noch bedeutenderem Masse auf ein Halogenatom. Es scheint überhaupt die Fähigkeit, das Halogenatom des Benzolkerns durch andere Gruppen zu ersetzen, auch hier an das Vorhandensein von Nitrogruppen gebunden zu sein, und zwar sind Stellung und Anzahl der letzteren für die Beweglichkeit des Halogens resp. für die Leichtigkeit des Austausches von grösster Bedeutung. Die Orthostellung ist hierbei nicht die einzig bevorzugte, vielmehr kommt auch dem Parachlornitrobenzol erwähnte Eigenschaft zu, wenn auch in geringerem Masse. Metachlornitrobenzol reagiert dagegen überhaupt nicht.

Es macht sich der geringe Grad der Reaktionsfähigkeit des Parachlornitrobenzols in seinem Verhalten zu Anilin geltend, indem es mit letzterem nicht in Reaktion tritt.[1])

Durch Einwirkung von Orthochlornitrobenzol auf Anilin erhielt Schöpf Orthonitrodiphenylamin:

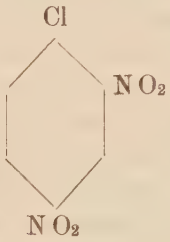
[1]) Schöpf, Berichte, XXII, 903.



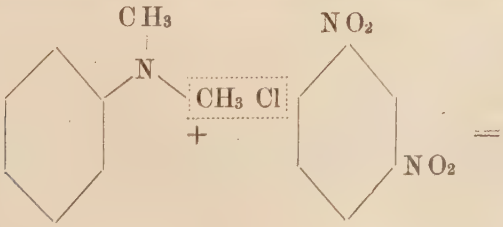
Die dabei erhaltene geringe Ausbeute ist auf die Bildung von Salzsäure als Nebenprodukt zurückzuführen, welche, wenn sie nicht durch Anwendung eines zweiten Moleküls Anilin gebunden wird, der weiteren Einwirkung hindernd entgegentritt.

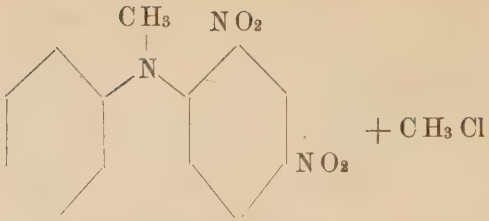
Wie schon erwähnt, nimmt die Beweglichkeit des Chloratoms mit der Anzahl der Nitrogruppen zu. Von den bis jetzt bekannten Dinitrochlorbenzolen ist nur dasjenige zu jenem doppelten Austausch des Halogens befähigt, welches die eine Nitrogruppe in Ortho-, die andere in Parastellung enthält.

Es sind, vom Clemm'schen Dinitrochlorbenzol



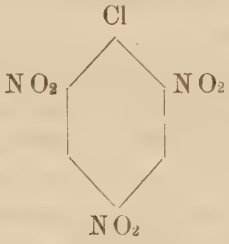
ausgehend, eine Reihe von Derivaten des Diphenylamins dargestellt worden; auch liefert vorliegende Arbeit einen Beitrag dazu. Man erhält dieses Dinitrochlorbenzol leicht bei energischem Nitrieren des Chlorbenzols, oder aus dem unsymmetrischen Metadinitrophenol vermittels Phosphorpentachlorid. Es





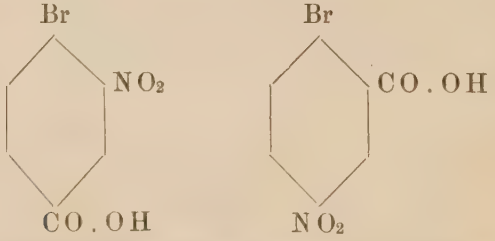
liefert mit Soda gekocht Dinitrophenol, mit Ammoniak Dinitranilin, aber selbst auf Dimethylanilin wirkt es ein[1]) unter Bildung von Dinitrophenylmethylanilin und Chlormethyl.

Beim Trinitrochlorbenzol, dem Pikrylchlorid,



finden wir die Reaktionsfähigkeit des Halogens noch gesteigert. Es verhält sich dieser Körper ganz wie ein Säurechlorid (daher auch sein Name). Er entsteht durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Pikrinsäure und wird schon durch Kochen mit Wasser wieder in dieselbe zurückverwandelt.

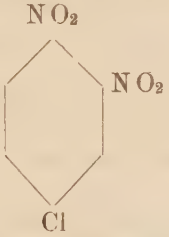
Es sei auch noch erwähnt, dass durch teilweises Ersetzen der Nitrogruppen gegen andere Atomgruppen von negativem Charakter derartige Körper die leichte Ersetzbarkeit des Halogens nicht einbüssen. So tauschen diese beiden Bromnitrobenzoësäuren



ihr Halogen mit gleicher Leichtigkeit gegen den Anilinrest aus.[2])

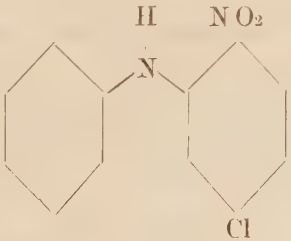
[1]) Leymann, Ber., XV, 1233. — [2]) Schöpf, Ber., XXII, 3280.

Ganz anders verhalten sich gegen Alkalien und Amine diejenigen Dinitrochlorverbindungen, bei denen die beiden Nitrogruppen zueinander in Orthostellung stehen. Sie schliessen sich an das Orthodinitrobenzol an, indem bei ihnen nicht das Chloratom der bewegliche Substituent ist, sondern die eine Nitrogruppe. Laubenheimer erhielt durch Behandlung von Metachlornitrobenzol mit dem Zehnfachen seines Gewichtes einer Mischung von gleichen Teilen roter rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure ein Dinitrochlorbenzol, welches in vier physikalischen Isomeren existieren soll.[1])



Dies tauscht die in Metastellung zum Halogen stehende Nitrogruppe mit Leichtigkeit aus, während das Chloratom sehr fest im Kerne sitzt.

Es wurde aus diesem Dinitrochlorbenzol durch Einwirkung von Ammoniak Chlornitranilin, durch Einwirkung von Kalilauge das Kalisalz eines Chlornitrophenols erhalten. Mit Anilin reagiert es unter Bildung von Chlornitrodiphenylamin.



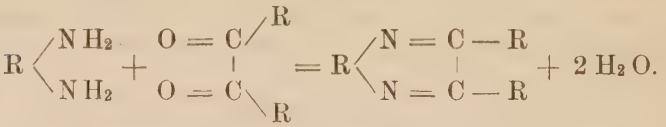
Neben diesen Körpern wird in allen 3 Fällen salpetrige Säure gebildet, welche auf weiteres Ammoniak und Kalihydrat unter Bildung des betreffenden Salzes einwirkt, mit zwei weiteren Molekülen Anilin aber zur Bildung von Amidoazobenzol Veranlassung giebt.

[1]) Berichte, IX, 760.

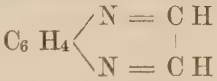
In einem Teil vorliegender Arbeit dient dieses Chlornitrodiphenylamin als Ausgangsprodukt für einige neue Derivate des Diphenylamins.

Hauptzweck der Arbeit soll jedoch sein, ausgehend von dem so leicht reagierenden Clemm'schen Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) zu Repräsentanten einer Körperklasse zu gelangen, die unter dem Namen „Azine“ bekannt ist.

Früher hatte man jene ganze Klasse von Körpern, welche die charakteristische, vierwertige Gruppe enthalten, mit dem Gesamtnamen „Chinoxaline“ belegt. Sie bilden sich allgemein durch Einwirkung von Orthodiketonen auf Orthodiamine, wobei die Sauerstoffatome der ersteren mit den Amidwasserstoffen der letzteren in Form von Wasser austreten. Diese Reaktion lässt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:

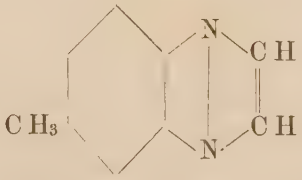


Der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse ist das

Chinoxalin 

Es entsteht durch Einwirkung von Glyoxal auf Orthophenylendiamin.

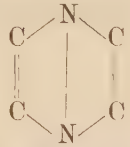
O. Hinsberg[1]) hat vorgeschlagen, die Nomenklatur dahin zu präzisieren, dass man den Namen Chinoxaline nur für Verbindungen dieser Art anwende:



Toluchinoxalin

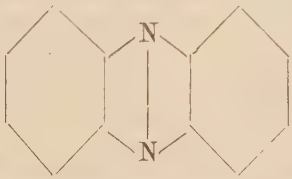
[1]) Berichte, XX, 21.

Sie enthalten den charakteristischen Ring

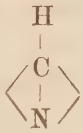


in Endstellung. Dagegen wählt er die Bezeichnung „Azine“ für solche Körper, welche die Gruppe zwischen rein aromatischen Resten enthalten.

Der einfachste Repräsentant der Azine ist das Phenazin oder Azophenylen:

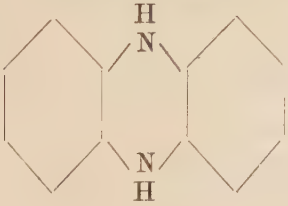


Es ist dem Anthracen und Acridin, seine Konstitution betreffend, analog, nur dass hier an Stelle der Gruppe

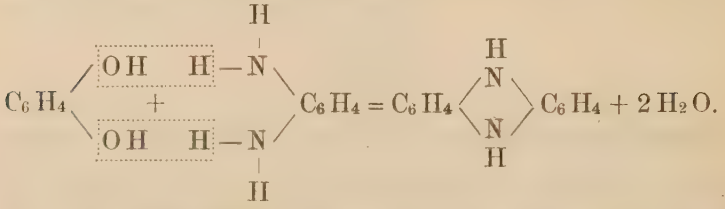
beziehungsweise 

die Gruppe die beiden Benzolreste verkettet, indem sie in jedem Kern zwei in Orthostellung stehende Wasserstoffatome ersetzt.

Das Phenazin entsteht durch Destillation des azobenzoësauren Baryts beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren und durch Oxydation seiner Hydroverbindung,



welch letztere synthetisch durch Erhitzen von Brenzkatechin mit Orthophenylendiamin erhalten wurde.



Die Azingruppe ist ein Chromophor, jedoch sind die einfachsten Azine an und für sich keine Farbstoffe, sondern nur schwach gefärbte Körper von meist gelber Farbe. Sie besitzen nur schwach basischen Charakter, denn ihre Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Die Azinbasen zeichnen sich sowohl durch Sublimationsfähigkeit als auch durch gelbe Fluorescenz ihrer alkoholischen und ätherischen Lösungen aus.

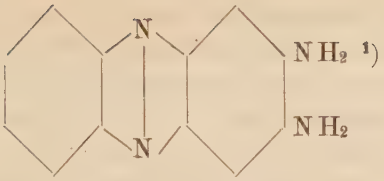
Durch Eintritt von Amidogruppen nimmt sowohl die Basicität als auch der Farbstoffcharakter der Azine zu. Zwar sind diejenigen mit einer Amidogruppe nur schwache Farbstoffe, erst durch Eintritt von zwei oder mehreren Amidogruppen kommt die Farbstoffnatur recht zur Geltung. Die Salze der Azine sind rot gefärbt und besitzen metallisch grünen Glanz.

Peter Griess[1]) hat vor einer Reihe von Jahren durch Einwirkung von Eisenchlorid auf salzsaures Orthophenylendiamin prächtige rubinrote Nadeln erhalten, welche er als salzsaures Salz einer Base von der Formel $C_{12}H_{10}N_4$ ansah. Später setzten C. Rudolf[2]) sowie Wiesinger die Untersuchung jenes Körpers fort und stellten neue Formeln auf, welche weder unter einander noch mit derjenigen von Griess übereinstimmten.

Erst die neuen Untersuchungen von O. Fischer und Hepp bestätigten die von Griess aufgestellte empirische Formel und bewiesen, dass der fragliche Körper ein Diamidophenazin ist[3]), welchem diese Konstitutionsformel zukommt:

---

[1]) Berichte, V, 202.
[2]) Berichte, XII, 2211.
[3]) Berichte, XXII, 356.



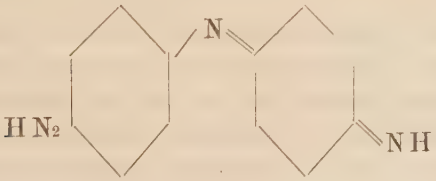
nachdem Kehrmann[2]) und Nietzki[3]), ersterer durch Analogieschluss, letzterer durch Hinweis auf eine bei der Oxydation von Diaminen und Polyaminen zu amidierten Phenazinen auftretende Gesetzmässigkeit die Konstitution des Griess'schen Diamidophenazins vorausgesagt hatten.

Nietzki und Müller[4]) stellten ein Tetramidophenazin von folgender Konstitution dar:

und zwar durch Oxydation des essigsauren symmetrischen Tetramidobenzols mittels Luftsauerstoff.

Bei den bis jetzt beschriebenen Bildungsweisen von Phenazinderivaten treten fassbare Zwischenprodukte nicht auf.

Die Azine stehen in naher Beziehung zu den Indaminen, einer Klasse von Farbstoffen, die als Derivate des unbekannten Parachinondiimids aufgefasst werden müssen, und deren einfachster Repräsentant das „Indamin" (Phenylenblau) ist.

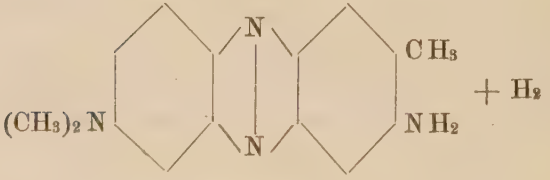


[1]) Berichte, XXIII, 941. — [2]) Berichte, XXII, 1983. — [3]) Berichte, XXII, 3039. — [4]) Berichte, XXII, 447.

Analog lassen sich die Azine von dem Orthochinondiimid ableiten, nur dass hier eine innere Kondensation vorliegt, wie sie in der Orthoreihe so häufig stattfindet. In der That kommt dieser nahe Zusammenhang beider Körperklassen in der leichten Überführbarkeit der Indamine in Azine zum vollen Ausdruck. Die Bildung des Toluylenrots aus dem Toluylenblau bietet hierfür ein treffliches Beispiel.

Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Toluylenblau geht dasselbe allmählich in das Toluylenrot über, und zwar unter Abspaltung von Wasserstoff, welcher einen Teil des Toluylenblaus in seine Leukobase umwandelt, wenn dies nicht durch ein hinzugefügtes Oxydationsmittel verhindert wird.

Toluylenblau

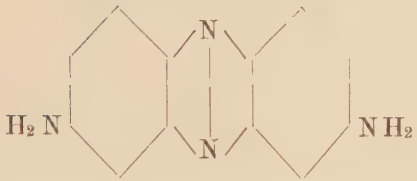


Toluylenrot

Es findet bei dieser Azinbildung ein Eingreifen der Amidogruppe des einen Benzolkerns in die unbesetzte Orthostelle des anderen Kernes statt.

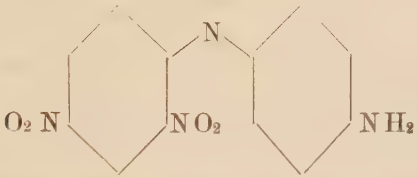
Von den zehn möglichen isomeren Diamidophenazinen war bis jetzt nur das von Griess aus dem Orthophenylendiamin erhaltene bekannt. Es soll nun in vorliegender Arbeit ein neues Diamidophenazin beschrieben werden, welches analog dem Toluylenrot durch Oxydation entsteht, und bei dessen Darstellung sich ein Indamin als Zwischenprodukt bildet.

Diamidophenazin.



Als Ausgangsprodukt zur Darstellung obigen Diamidophenazins, welches das einfachste Analogon des Toluylenrots ist, wurde ein Dinitroamidodiphenylamin von dieser Konstitution

II

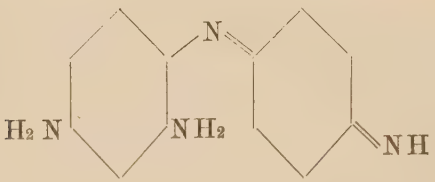


gewählt, welches durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) auf Paraphenylendiamin entsteht. Dasselbe liefert bei der Reduktion Triamidodiphenylamin, ein Körper, welcher als Leukobase eines Indamins aufgefasst werden kann.

Es wurde zunächst versucht, das Triamidodiphenylamin in saurer Lösung zu oxydieren, jedoch hatten alle derartigen Bemühungen nicht den gewünschten Erfolg. Es traten dabei braun gefärbte Produkte von unerquicklichen Eigenschaften auf. Die Bildung eines Azins konnte erst konstatiert werden, als man die Oxydation in neutraler Lösung vornahm. Nach einer grossen Reihe von Versuchen wurde folgende Methode für die beste befunden:

Man geht mit Vorteil von dem Zinnchloriddoppelsalz des Triamidodiphenylamins aus. 20 gr desselben wurden in ½ l

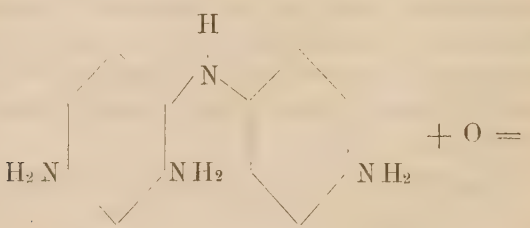
Wasser gelöst, die Lösung zunächst mit überschüssigem kohlensaurem Kalk neutralisiert (es wurden 15 gr dazu verwandt), 1 gr Kalkhydrat zugesetzt und nun 20 gr Weldonbraunstein auf einmal eingetragen. Hierbei färbte sich die Lösung sofort intensiv blauviolett unter Bildung des schon erwähnten Indamins, welchem wahrscheinlich diese Konstitution zukommt:

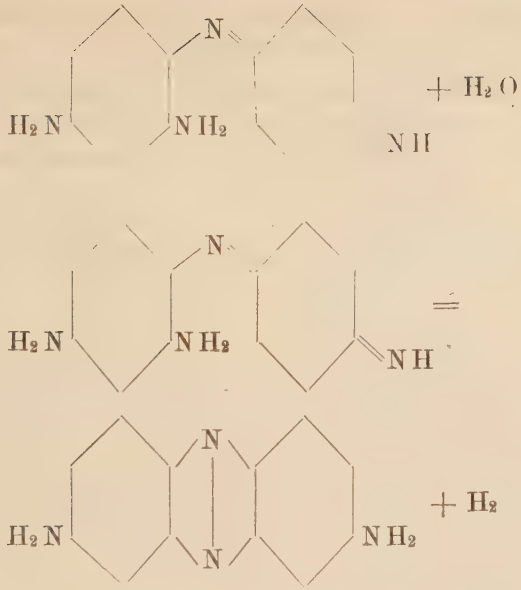


Nach viertelstündigem Digerieren in gelinder Wärme wurde die Flüssigkeit zum Kochen gebracht und darin erhalten. Ihre anfangs äusserst intensive Violettfärbung verblasste rasch, um einem Gelbbraun Platz zu machen. Es wurde mit Kochen aufgehört, als ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Filtrierpapier gebracht, einen roten Fleck erzeugte, welcher nicht mehr oder doch nur sehr wenig violett umrändert war. Das Indamin ist dann in das Azin umgewandelt. Die Flüssigkeit wurde siedend heiss filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich die Base des Diamidophenazins in teils undeutlich, teils schön krystallinischen Gebilden aus, welche eine dunkle Farbe besitzen.

Die Ausbeute betrug 2 gr, was ungefähr 50 % der Theorie ausmacht, denn 20 gr des Zinnchloriddoppelsalzes enthalten ca. 4 gr Triamidodiphenylaminbase.

Der Vorgang der Azinbildung lässt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:





Dieser, bei der Darstellung des Diamidophenazins eingeschlagene Weg ist ein vollgültiger Beweis für die Zusammengehörigkeit des Toluylenblaus mit den Derivaten des Diphenylamins.

Um den Körper in reinem Zustand zu erhalten, wurde das Rohprodukt in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und die heisse, stark verdünnte Lösung in heisses überschüssiges Ammoniak eingegossen. Ein dabei auftretender spurenhafter Niederschlag von Manganverbindungen wurde sofort abfiltriert. Es scheidet sich beim Erkalten aus dem alkalischen Filtrat das Diamidophenazin in gelben Nadeln aus. Nach wiederholter Reinigung nach derselben Methode wurde es in mehrere Centimeter langen Nadeln erhalten, die, wenn sie eine genügende Dicke besitzen, eigentümlich violett schimmern. Sie wurden mit Wasser ausgewaschen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 280°, ist jedoch kein ganz scharfer, da sich die Substanz bei dieser Temperatur etwas zersetzt.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Base stimmt mit genügender Schärfe auf die Formel $C_{12}H_{10}N_4$.

I. 0,1762 gr Substanz lieferten 0,4434 gr Kohlensäure und 0,0792 gr Wasser;

II. 0,2037 gr Substanz lieferten 47,0 ccm Stickstoff bei 16° und 734 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C =	68,57 %	68,63 %	—
H =	4,76 %	4,99 %	—
N =	26,67 %	—	26,44 %
	100,00 %		

Das Diamidophenazin färbt tannierte Baumwolle schön rot. In seinen Eigenschaften ist es dem Griess'schen Diamidophenazin im wesentlichen sehr ähnlich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert die Base. Sie löst sich in Alkohol leicht auf und zeigt in dieser Lösung eine grünlichgelbe Fluorescenz. In Äther und Chloroform ist sie schwieriger löslich, fast nicht in Benzol. Verdünnte Säuren nehmen sie mit roter Farbe auf unter Bildung einsäuriger Salze.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt eine grüne Farbe, welche bei vorsichtigem Verdünnen durch Blau und Violett nach Rot übergeht. Bei Zusatz von wenig Salpetersäure zur Lösung des Diamidophenazins in konzentrierter Schwefelsäure schlägt die grüne Farbe in Rot um, und es tritt jetzt Fluorescenz auf.

Nitrat des Diamidophenazins.

$C_{12}H_{10}N_4$, HNO_3.

Versetzt man eine heisse, mässig stark verdünnte, wässerige Lösung des Diamidophenazins mit Salpetersäure, jedoch nur mit wenig mehr als dem einsäurigen Salz entspricht, so erhält man beim Erkalten das Nitrat der Base in prächtigen, graugrünen, metallisch glänzenden Nadeln. Dieselben wurden aus grösseren Quantitäten schwach salpetersäurehaltigen Wassers umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Ihr Gewicht blieb dabei konstant.

Die Analyse zeigte, dass hier ein einsäuriges Salz vorlag.

I. 0,1440 gr Substanz gaben 0,2797 gr Kohlensäure und 0,0566 gr Wasser.

II. 0,1791 gr Substanz gaben 39,8 ccm Stickstoff bei 15° und 735 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_4$, HNO_3:	Gefunden: I.	II.
C = 52,75 %	52,97 %	—
H = 4,03 %	4,37 %	—
O = 17,58 %	—	—
N = 25,64 %	—	25,59 %
100,00 %		

Das Nitrat löst sich in Alkohol nur wenig mit roter Farbe und gelbroter Fluorescenz, welche für alkoholische Lösungen von Diamidophenazinsalzen charakteristisch zu sein scheint.

Wird bei der Darstellung des Nitrates so viel Salpetersäure zugesetzt, dass die Lösung eine rotviolette Farbe annimmt, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln von bläulicher Oberflächenfarbe aus, welch' letztere beim Waschen mit reinem Wasser allmählich in Grün übergeht. Es liegt hier jedenfalls ein höhersäuriges Salz vor, vielleicht das zweisäurige Nitrat des Diamidophenazins.

Pikrat.

$C_{12}H_{10}N_4$, $C_6H_3N_3O_7$.

Zur Darstellung dieses Salzes werden die heissen alkoholischen, verdünnten Lösungen von Diamidophenazin und überschüssiger Pikrinsäure zusammengegossen. Man erhält beim Erkalten eine Ausscheidung von langen, feinen Nadeln. Dieselben erscheinen im auffallenden Licht olivenbraun mit schwach grünem Glanze, im durchfallenden Licht dagegen rot. Sie wurden mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Löslichkeit in Alkohol ist nur eine sehr geringe, Äther und Benzol nehmen das Pikrat überhaupt nicht auf.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Annahme, dass der Körper ein Molekül Diamidophenazin mit einem Molekül Pikrinsäure verbunden enthalte.

0,1419 gr Substanz lieferten 27,0 ccm Stickstoff bei 12° und 747 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 22,32 %	22,50 %

Platindoppelsalz.

$2\,C_{12}H_{10}N_4,\ 2\,HCl,\ PtCl_4 + 2\,aq.$

Dieser Körper wird erhalten, indem man die warme, sehr verdünnte Lösung von Diamidophenazin in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt. Er bildet so eine krystallinische Ausscheidung von bräunlichroter Farbe und gelbgrünem Glanze. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Schwärzung. Die aus reinem Diamidophenazin dargestellte Substanz wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zunächst an der Luft, später bei 110° getrocknet. Die ausgeführten Platinbestimmungen zeigten, dass der Körper mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

I. 0,1549 gr Substanz gaben 0,0350 gr Platin;
II. 0,0765 gr Substanz gaben 0,0173 gr Platin.

Berechnet für $2\,C_{12}H_{10}N_4,\ 2\,HCl,\ PtCl_4 . 2\,aq.$:	Gefunden: I.	II.
Pt = 22,70 %	22,60 %	22,62 %

Diacetyldiamidophenazin.

$C_{12}H_8N_4(C_2H_3 . O)_2$.

Übergiesst man die Base des Diamidophenazins in Gegenwart von entwässertem essigsaurem Natron mit Essigsäureanhydrid und erwärmt, so löst sie sich anfangs auf; in demselben Masse scheidet sich aber auch ein gelber, krystallinischer

Körper aus, welcher sich nun in Essigsäureanhydrid selbst beim Sieden nicht mehr auflöst.

Aus 50prozent. Weingeist umkrystallisiert (man braucht grössere Quantitäten dieses Lösungsmittels) bildet das Acetylderivat hochgelbe, fächerartig verzweigte glänzende Nadeln, die jedoch in trockenem Zustande ihren Glanz bald verlieren.

Bei 150° getrocknet, büsst das Diacetyldiamidophenazin nichts an Gewicht ein. Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 330°, jedoch tritt schon nach 200° Bräunung ein.

Die mit mehrfach umkrystallisierter, bei 150° getrockneter Substanz vorgenommene Stickstoffbestimmung zeigte, dass der Körper in der That ein Diacetylderivat des Diamidophenazins ist.

0,1955 gr Substanz lieferten 32,5 ccm Stickstoff bei 16° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_2$:	Gefunden:
N = 19,05 %	19,36 %

Was die Löslichkeit des Acetylderivates anbetrifft, so ist dieselbe in Alkohol und Wasser eine nur sehr geringe. Benzol und Chloroform lösen es nicht, Eisessig dagegen bei Siedetemperatur ziemlich leicht.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe auf; es kommt hier die Basicität der Azingruppe noch zur Geltung. Beim Verdünnen wird die Lösung wieder gelb. In warmer konzentrierter Schwefelsäure spalten sich die Acetylgruppen ab, und die Lösung nimmt eine dunkelgrüne Farbe an. Die alkoholische Lösung zeigt grünliche Fluorescenz.

Das im Vorhergehenden beschriebene Diamidophenazin lässt sich leicht mit salpetriger Säure in Phenazin überführen.

Es wurde zu diesem Zwecke 1 gr des Diamins in 200 ccm Alkohol gelöst, wenig Schwefelsäure hinzugefügt und nun etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in konzentrierter wässeriger Lösung zugegeben. Dann wurde der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert, wobei sich die gebildete Diazover-

bindung unter Stickstoffabspaltung zersetzte; der Rest der Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und nun der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging zunächst der rückständige Alkohol über. Die folgenden Teile des Destillates enthielten lange, gelblichweisse Nadeln. Durch Sublimation gereinigt, zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 171°.

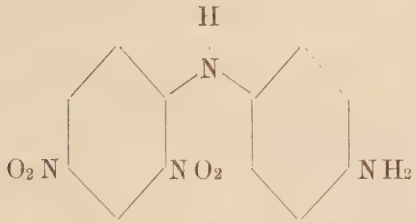
Die Eigenschaften und Reaktionen dieses Körpers stimmen ganz mit denen des Azophenylens von Claus und Ris überein.

Zinnchlorür bewirkte in der alkoholischen Lösung des Phenazins eine grüne Fällung; konzentrierte Schwefelsäure löste es mit roter Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser schlug dieselbe in Gelb um.

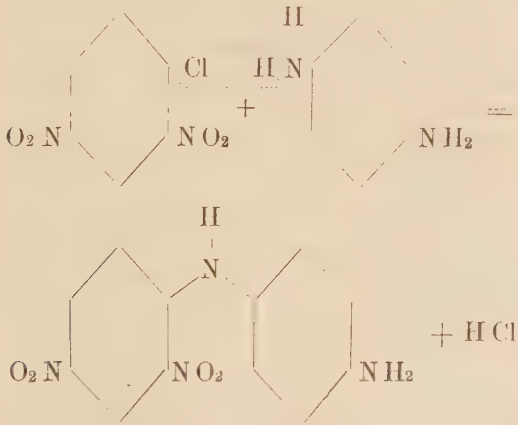
Im Anschluss an das Diamidophenazin sollen nun eine Anzahl von Diphenylaminderivaten beschrieben werden, welche teils durch Einwirkung des Clemm'schen Dinitrobenzols auf Diamine, teils ausgehend von dem im Jahre 1876 von Laubenheimer dargestellten Chlornitrodiphenylamin, erhalten wurden.

Dinitrochlorbenzol und Phenylendiamin.

Dinitroamidodiphenylamin.



Bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Paraphenylendiamin resultiert ein Dinitroamidodiphenylamin. Die Bildungsweise dieses Körpers, welcher als Ausgangsprodukt des bereits beschriebenen Diamidophenazins diente, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



42 gr Paraphenylendiamin (Base) wurden nebst 50 gr krystallisiertem essigsauren Natron in $^1/_2$ Liter Alkohol gelöst und in die erhitzte Lösung eine solche von 80 gr Dinitrochlorbenzol in $^1/_4$ Liter Alkohol unter Umrühren eingegossen. —

Das Gemisch färbte sich sofort dunkel rotbraun und es schieden sich bald rote, in der Flüssigkeit lebhaft flimmernde Blättchen von Dinitroamidodiphenylamin aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde der neue Körper von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute ist eine nahezu quantitative. Ein kleiner Teil wurde aus siedendem Alkohol, von welchem Lösungsmittel man grosse Quantitäten anwenden muss, umkrystallisiert. Man erhält das Diphenylaminderivat so in kupferroten, stark glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 177°.

Der Körper zeigt ausgesprochen basische Eigenschaften, indem er sich besonders in Mineralsäuren beim Erhitzen mit gelber Farbe löst. In der Kälte scheidet sich aus dieser Lösung das betreffende Salz in gelben verfilzten Nadeln aus.

Die kupferrote Base wird von Alkohol wie von Essigäther in der Siedehitze ziemlich schwer aufgenommen, dagegen löst sie sich in siedendem Benzol ungleich leichter; auch Chloroform nimmt sie ziemlich leicht auf.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

I. 0,1885 gr Substanz gaben 0,3630 gr Kohlensäure und 0,0672 gr Wasser;

II. 0,1822 gr Substanz gaben 32,5 ccm Stickstoff bei 15° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 52,55 %	52,52 %	—
H = 3,65 %	3,96 %	—
O = 23,36 %	—	—
N = 20,44 %	—	20,57 %
100,00 %		

Pikrat.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Diamidophenazin mit wenig mehr als der berechneten Menge Pikrinsäure zusammen in siedendem Alkohol gelöst und das Filtrat dieser

Lösung langsam erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich das Pikrat in gelbbraunen Nadeln aus, welche in Benzol sowohl wie in Chloroform schwer löslich sind.

Die mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommenen Stickstoffbestimmungen zeigen, dass das Pikrat ein einsäuriges Salz ist von der Formel:

$$C_{12} H_{10} N_4 O_4 + C_6 H_3 N_3 O_7.$$

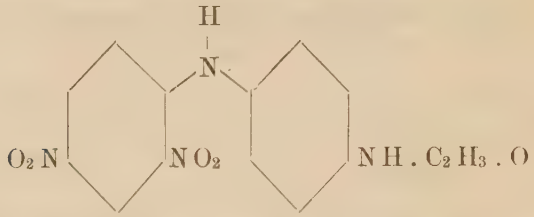
I. 0,1990 gr Substanz lieferten 33,6 ccm Stickstoff bei 17° und 748 mm Druck;

II. 0,2010 gr Substanz lieferten 33,8 ccm Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 19,48 %	19,65 %	19,49 %

Essigsäureanhydrid und Dinitroamidodiphenylamin.

Monacetylamidodinitrodiphenylamin.



Übergiesst man Dinitroamidodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid, so löst es sich zunächst auf, dann erstarrt aber die Lösung zu einem dunkelroten Krystallbrei. Es wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann in Wasser gegossen.

Der rote krystallinische Körper wird von siedendem Alkohol oder Essigäther nur schwierig aufgenommen, Benzol und Äther lösen ihn so gut wie nicht, dagegen ist er in Eisessig bei Siedetemperatur leicht löslich. Das Acetylderivat wurde aus einem siedenden Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, wobei man es in prächtigen rubinroten Nadeln erhält.

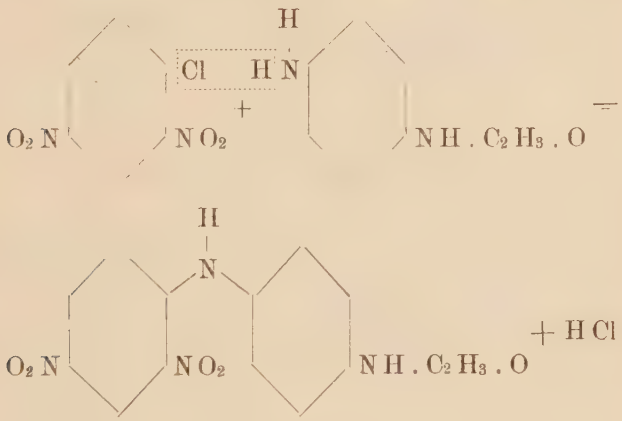
Dieselben wurden mit Alkohol gewaschen und, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

I. 0,2213 gr Substanz lieferten 0,4303 gr Kohlensäure und 0,0781 gr Wasser;

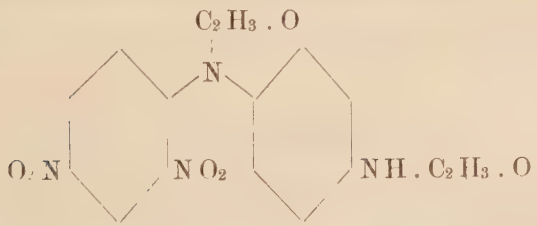
II. 0,1980 gr Substanz lieferten 37,7 ccm Stickstoff bei 17° und 742 mm Druck.

Berechnet $C_{14} H_{12} O_5 N_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 53,17 %	53,03 %	—
H = 3,80 %	3,92 %	—
O = 25,31 %	—	—
N = 17,72 %	—	17,90 %
100,00 %		

Dasselbe Acetylamidodinitrodiphenylamin wurde auch erhalten, als man Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung in Gegenwart von krystallisiertem essigsaurem Natron auf Monacetylparaphenylendiamin einwirken liess. Es schieden sich nach vorhergegangenem Erhitzen und längerem Stehen dieselben rubinroten Nadeln aus, wie sie durch Acetylieren des Dinitroamidodiphenylamins erhalten worden sind. Die direkte Bildungsweise des Monacetylamidodinitrodiphenylamins kommt in folgender Gleichung zum Ausdruck:



Dinitroacetylamidoacetyldiphenylamin.



Wird Dinitroamidodiphenylamin längere Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung gekocht, so werden zwei Acetylgruppen eingeführt. Man erhält nach dem Zersetzen des unveränderten Essigsäureanhydrids mittels

Wasser einen gelben Körper, welcher aus siedendem Alkohol in braungelben Blättchen krystallisiert.

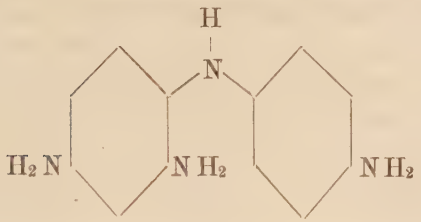
Es gelang jedoch trotz wiederholten fraktionierten Umkrystallisierens nicht, den Körper vollkommen frei von dem Monacetylderivat zu erhalten, da sich die eine der Acetylgruppen sehr leicht wieder abspaltet. Die ausgeführte Stickstoffbestimmung ist deshalb um einiges zu hoch ausgefallen:

0,1660 gr Substanz gaben 23,4 ccm Stickstoff bei 15° und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_6$:	Gefunden:
N = 15,64 %	16,54 %

Reduktion des Dinitroamidodiphenylamins.

Triamidodiphenylamin.



Dinitroamidodiphenylamin lässt sich mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure leicht reduzieren, da es in letzterer beim Erwärmen unter Bildung seines Chlorhydrats löslich ist. Es wurden zur Reduktion auf 50 gr des Nitrokörpers 250 gr Zinnchlorür, in 300 gr Salzsäure gelöst, angewandt. Durch Versetzen der Reduktionslösung mit weiterer konzentrierter Salzsäure eventuell durch Einleiten von Chlorwasserstoff lässt sich das Zinnchloriddoppelsalz des Triamidodiphenylamins als weisse Krystallmasse abscheiden. Dieselbe ist in Salzsäure so gut wie unlöslich, wird dagegen von Wasser mit grösster Leichtigkeit aufgenommen.

Aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung lässt sich das

Salzsaure Triamidodiphenylamin

durch Abdampfen leicht rein erhalten. In schön krystallinischem Zustande gewinnt man es durch längeres Stehenlassen seiner mit konzentrierter Salzsäure versetzten wässerigen Lösung. Es krystallisiert hierbei in flachen, farblosen Nadeln, welche sich an der Luft bald blauviolett färben.

Dreisäuriges Sulfat.

$2\,C_{12}H_{14}N_4,\ 3\,H_2SO_4$.

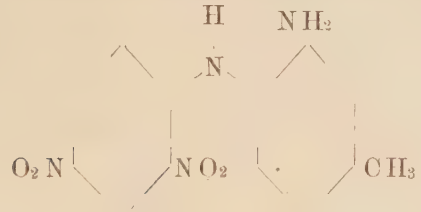
Zur Darstellung dieses Sulfates wurde das salzsaure Triamin in wenig Wasser gelöst, zu dieser Lösung das doppelte Volumen Alkohol hinzugefügt und das erwärmte Gemisch mit wenig konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich alsdann das Sulfat krystallinisch aus. Zur weiteren Reinigung wurde es wieder in Wasser gelöst und das doppelte Volumen Alkohol zugesetzt. Man erhält es dabei in regelmässigen, flachen, glänzenden Nadeln, welche von Wasser nicht ganz leicht gelöst werden, und in Alkohol und Äther vollständig unlöslich sind. Die mit dreimal umkrystallisierter Substanz vorgenommene Stickstoffbestimmung bestätigte die oben angegebene Formel.

0,2378 gr Substanz gaben 32,8 ccm Stickstoff bei 15° und 742 mm Druck.

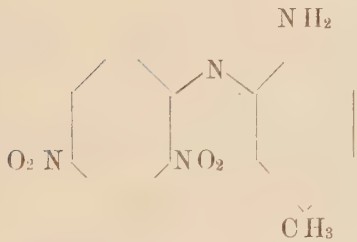
Berechnet:	Gefunden:
N = 15,51 %	16,03 %

Dinitrochlorbenzol und Orthotoluylendiamin.

Dinitrophenylamidotoluylamin.



oder



Dinitrochlorbenzol wirkt auf Orthotoluylendiamin unter Bildung eines Dinitrophenylamidotoluylamins ein.

Die berechneten Quantitäten beider Substanzen (es wurde salzsaures Orthotoluylendiamin angewandt) wurden in möglichst konzentrierter alkoholischer Lösung in Gegenwart von essigsaurem Natrium bei Siedetemperatur einige Stunden auf einander einwirken gelassen. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei braungelb und es fiel Chlornatrium nieder.

Beim Erkalten erhielt man als Ausscheidung eine gelbe Krystallmasse, welche abfiltriert und zunächst mit kaltem Alkohol, dann zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser gewaschen wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol konnte aus dieser Krystallmasse ein in prachtvollen braungelben Nadeln krystallisierender Körper iso-

liert werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147°. Er löst sich in Säuren mit hellgelber Farbe und besitzt demgemäss basische Eigenschaften. Wasser löst ihn nicht, Benzol und Chloroform sind gute Lösungsmittel für ihn, auch wird er von Äther ziemlich leicht aufgenommen.

Die ausgeführte Analyse des Körpers stimmt hinreichend scharf auf die Formel $C_{13} H_{12} O_4 N_4$:

I. 0,2066 gr Substanz lieferten 0,4087 gr Kohlensäure und 0,0808 gr Wasser;

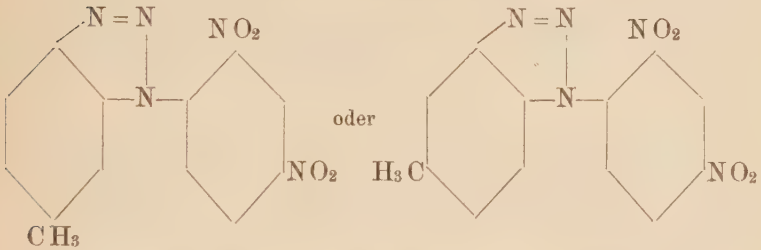
II. 0,1966 gr Substanz lieferten 33,2 ccm Stickstoff bei 15° und 744 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 54,17 %	53,95 %	—
H = 4,17 %	4,35 %	—
O = 22,22 %	—	—
N = 19,44 %	—	19,68 %
100,00 %		

Es konnte nicht entschieden werden, welche der beiden möglichen Konstitutionsformeln dem beschriebenen Dinitrophenylamidotoluylamin zukommt.

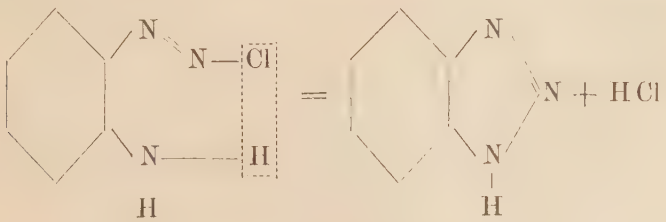
Salpetrige Säure und Dinitrophenylamidotoluylamin.

Dinitrophenylazimidotoluol.



Die Phenylendiamine unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Während die beim Paraphenylendiamin gebildete Diazoverbindung als solche beständig ist, wirkt die des Metaphenylendiamins auf ein weiteres Molekül des letzteren ein unter Bildung eines Azokörpers, des Triamidoazobenzols.

Ganz anders verhalten sich die Orthodiamine gegen salpetrige Säure. Man nimmt zwar auch hier an, dass sich zunächst eine Diazoverbindung bildet, jedoch wird aus dem Säurerest der Diazogruppe und einem Wasserstoffatom der in Orthostellung stehenden Amidogruppe die Säure zurückgebildet, und es entsteht nun ein Körper, welcher drei Stickstoffatome enthält, die, fortlaufend aneinander gebunden, mit zwei Kernkohlenstoffatomen zu einem fünfgliederigen Ringe zusammentreten. Dieser Vorgang würde sich durch folgendes Schema verdeutlichen lassen:



Diese Klasse von Verbindungen (man hat ihnen den Namen „Azimide“ gegeben) hat in ihren Eigenschaften weder mit den Diazokörpern noch mit den Azokörpern etwas gemein.

Die Azimide sind äusserst beständige, schön krystallisierende farblose Verbindungen.

Da das im Vorhergehenden beschriebene Dinitrophenylamidotoluylamin seiner Konstitution nach als ein phenyliertes Orthodiamin aufgefasst werden kann, sollte es mit salpetriger Säure unter Bildung eines Azimids reagieren, welches an Stelle des Imidwasserstoffs eine zweifach nitrierte Phenylgruppe enthält.

In der That wurde bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dinitrophenylamidotoluylamin ein beständiger Körper erhalten, welcher als Dinitrophenylazimidotoluol angesprochen werden muss.

Zu seiner Darstellung wurde das Dinitrophenylamidotoluylamin in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung wieder abgekühlt (es fällt hierbei ein Teil des gebildeten schwefelsauren Salzes in feinzerteiltem Zustand aus) und nun mit etwas mehr als der berechneten Menge salpetrigsaurem Natron versetzt. Man erhält hierbei eine weissliche, krystallinische Ausscheidung, welche auf der Flüssigkeit schwimmt. Dieselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mehreremale aus heissem Alkohol umkrystallisiert, woraus das Azimid beim Erkalten in feinen, seidenartig glänzenden, leicht bräunlich gelb gefärbten Nädelchen anschiesst.

Dieselben besitzen einen Schmelzpunkt von 186°, sind in Äther fast unlöslich, werden dagegen von Benzol, Chloroform und Eisessig leicht gelöst. Aus letztgenanntem Lösungsmittel wird der Körper durch Wasserzusatz wieder abgeschieden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Annahme, dass hier ein Dinitrophenylazimidotoluol vorliege.

I. 0,1968 gr Substanz lieferten 0,3743 gr Kohlensäure und 0,0573 gr Wasser;

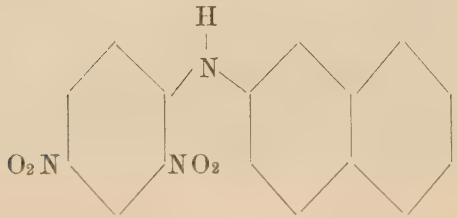
II. 0,2100 gr Substanz lieferten 42,7 ccm Stickstoff bei 15° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_9O_4N_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 52,17 %	51,87 %	—
H = 3,01 %	3,23 %	—
O = 21,41 %	—	—
N = 23,41 %	—	23,48 %
100,00 %		

Im Verlaufe dieser Arbeit soll noch ein zweites Azimid beschrieben werden, welches gleichfalls einen Benzolrest an Stelle des Imidwasserstoffs enthält.

Dinitrochlorbenzol und β-Naphtylamin.

Dinitrophenylnaphtylamin.



15 gr β-Naphtylamin wurden mit 20 gr Dinitrochlorbenzol und 10 gr krystallisiertem essigsauren Natron in mässig verdünnter alkoholischer Lösung (300 ccm) mehrere Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt.

Schon während der Reaktion scheidet sich aus der gelbroten Lösung ein kleinkrystallinischer, ziegelroter Niederschlag aus, welcher sich beim Abkühlen und längerem Stehen der Lösung noch vermehrt. Der Körper wurde aus einem siedenden Gemisch gleicher Teile Alkohol und Eisessig umkrystallisiert.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 170°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmt scharf auf die oben angegebene Formel.

I. 0,1950 gr Substanz gaben 0,4447 gr Kohlensäure und 0,0668 gr Wasser;

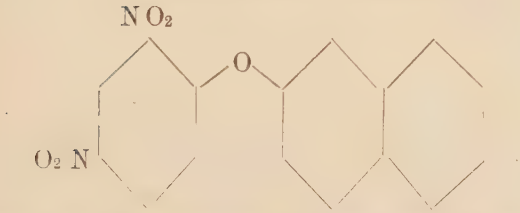
II. 0,2093 gr Substanz gaben 24,6 ccm Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_4N_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 62,13 %	62,19 %	—
H = 3,56 %	3,80 %	—
O = 20,71 %	—	—
N = 13,60 %	—	13,78 %
100,00 %		

Dinitrophenyl-β-Naphtylamin löst sich in Eisessig, Benzol und Chloroform beim Kochen sehr leicht, wird dagegen von Äther nur schwierig aufgenommen.

Dinitrochlorbenzol und β-Naphtol.

Dinitrophenyl-β-Naphtol.



Während Dinitrochlorbenzol auf Phenol nur bei Anwendung eines Phenolsalzes einwirkt, reagiert es schon auf β-Naphtol, wenn man die bei der Umsetzung auftretende Salzsäure durch essigsaures Natron bindet.

Dinitrochlorbenzol, β-Naphtol und krystallisiertes essigsaures Natron wurden in molekularen Verhältnissen in Alkohol gelöst und einige Stunden unter Rückflusskühlung gekocht.

Es scheidet sich während der Reaktion ein gelbes Öl aus, welches beim Erkalten, manchmal erst nach längerem Stehen, erstarrt. Aus der überstehenden alkoholischen Lösung krystallisieren hellgelbe Nädelchen aus, die meist sternförmig gruppiert sind. Sie wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Benzol und Chloroform lösen sie sehr leicht, Äther weniger leicht; in Wasser sind sie unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 95°.

Die bei 80° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen. Letztere bestätigte die Annahme vollkommen, dass bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf β-Naphtol der Hydroxylwasserstoff des letzteren durch den 2fach nitrierten Benzolrest ersetzt sei.

I. 0,2009 gr Substanz lieferten 0,4561 gr Kohlensäure und 0,0641 gr Wasser;

II. 0,1605 gr Substanz lieferten 0,3668 gr Kohlensäure und 0,0533 gr Wasser;

III. 0,2215 gr Substanz lieferten 17,8 ccm Stickstoff bei 17° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 61,93 %	61,91 %	62,32 %	—
H = 3,23 %	3,55 %	3,69 %	—
O = 25,81 %	—	—	—
N = 9,03 %	—	—	9,26 %
100,00 %			

Die aus Dinitrophenylamidotoluylamin, Dinitrophenyl-β-Naphtylamin und Dinitrophenyl-β-Naphtol durch Reduktion erhaltenen Amine wurden auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel betreffs Bildung von Azinen bezw. eines Oxazins geprüft, doch soll erst am Schlusse der Arbeit Näheres darüber angegeben werden.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, stellte Laubenheimer durch Erhitzen von Metachlornitrobenzol mit einer Mischung, bestehend aus roter rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, ein Nitrometachlornitrobenzol dar, welches die eine der beiden Nitrogruppen mit Leichtigkeit gegen die Amidogruppe, die Hydroxylgruppe, den Anilinrest u. s. w. auszutauschen vermag.

Bei der Einwirkung dieses Nitrometachlornitrobenzols auf Anilin erhielt Laubenheimer das schon erwähnte Nitrochlordiphenylamin.[1])

Es sei aus der diesbezüglichen Abhandlung kurz folgendes mitgeteilt:

57 gr Nitrometachlornitrobenzol wurden mit 80 gr Anilin übergossen; letzteres färbt sich dabei rot. Nach einigen Stunden ist alles in Lösung gegangen, und es haben sich Wassertropfen ausgeschieden. Nach vier Tagen bildet das Gemisch einen Krystallbrei, der nach vierzehn Tagen hart geworden ist. Die mit Alkohol zerriebene Masse wurde mit kalter verdünnter Salzsäure ausgezogen. Dieser Auszug entwickelte beim Stehen Stickstoff unter Abscheidung dunkelgefärbter Produkte, die zum Teil aus Phenol bestanden.

Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgekocht. Es bleibt das Chloramidodiphenylamin ungelöst, während Amidoazobenzol in Lösung geht und sich daraus beim Erkalten in Form seines Chlorhydrats (stahlblaue Nadeln) ausscheidet.

Das Chloramidodiphenylamin bildet alizarinrote Nadeln vom Schmelzpunkt 108°.

---

[1]) Berichte, IX, 771.

Aus den von Laubenheimer gemachten Beobachtungen geht hervor, dass sich bei der Einwirkung von Nitrometachlornitrobenzol auf Anilin in der Kälte neben dem Diphenylaminderivat Diazoamidobenzol gebildet hatte, welches sich teils in Amidoazobenzol umlagerte, teils durch Einwirkung der verdünnten Salzsäure sich zersetzte und Phenol (neben Anilin) lieferte.

Intermediär ist auch die Bildung von Diazobenzol (Base) anzunehmen.

Der Verlauf der Reaktion liesse sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_6H_5 . NH_2 + C_6H_3 . NO_2 . Cl . NO_2 = C_6H_3 . NO_2 . Cl . NH . C_6H_5 + HO . NO,$$

$$C_6H_5 . NH_2 + HO . NO = C_6H_5N = N . OH + H_2O,$$

$$C_6H_5 . N = N . OH + H_2N . C_6H_5 = C_6H_5 . N = N — NH . C_6H_5 + H_2O.$$

$$C_6H_5 . N = N - NH . C_6H_5 = C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NH_2.$$

$$C_6H_5 . N = N - NH . C_6H_5 + H_2O = C_6H_5 . OH + C_6H_5 . NH_2 + N_2.$$

Es sollen nun noch einige Derivate des Diphenylamins beschrieben werden, welche ausgehend von dem Nitrochlordiphenylamin dargestellt wurden.

Die von Laubenheimer angegebene Methode zur Gewinnung von Nitrochlordiphenylamin wurde um einiges modifiziert. Da das letztere in Alkohol bedeutend schwieriger löslich ist, als die leicht lösliche Amidoazobenzolbase, so wurde seine Darstellung in Gegenwart einer grösseren Menge von Alkohol vorgenommen.

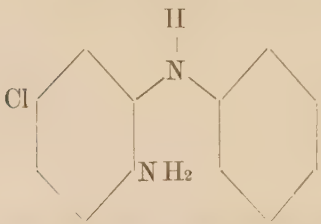
57 gr Nitrometachlornitrobenzol wurden mit 80 gr Anilin in 300 gr Alkohol gelöst und die Lösung einige Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann noch warm in ein Becherglas gegossen und darin erkalten gelassen. Hierbei erstarrte die Lösung zu einem Krystall-

brei, welcher meist aus den roten Nadeln des Nitrochlordiphenylamins bestand. Derselbe wurde nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit kaltem Alkohol ausgezogen und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so das Nitrochlordiphenylamin fast vollständig frei von Amidoazobenzol.

Es wurde ein Versuch gemacht, das Halogenatom aus dem Nitrochlordiphenylamin zu entfernen, indem man 1 gr des letzteren zehn Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 170° erhitzte. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit von langen roten Nadeln durchsetzt, welche sich als unverändertes Nitrochlordiphenylamin erwiesen.

Reduktion des Nitrochlordiphenylamins.

Amidochlordiphenylamin.



Die Reduktion des Nitrochlordiphenylamins gelingt leicht mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, wenn eine grössere Menge Alkohol zugegen ist.

Es wurde zum Zwecke der Reduktion die Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und in das warme, einige Stückchen Zinn enthaltende Gemisch der Nitrokörper portionenweise eingetragen. Nach vollendeter Reduktion wurde der Alkohol durch Abdampfen zum grössten Teil entfernt, die Flüssigkeit durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure vermehrt und nun durch Einleiten von Salzsäuregas das Amidochlordiphenylamin in Form seines Zinndoppelsalzes abgeschieden. Letzteres krystallisiert in farblosen Nadeln, welche in Alkohol löslich sind.

Zur Gewinnung des freien Amins fällt man das Zinn am besten aus der alkoholischen Lösung des Zinndoppelsalzes mittels Schwefelwasserstoff, konzentriert das Filtrat des Schwefelzinns, fügt zur Bindung der Salzsäure unter guter Kühlung langsam Ammoniak im Überschuss hinzu und verdünnt schliesslich mit Wasser.

Man erhält so das Amin als weisse, krystallinische Ausscheidung. Ein zu rasches Zusetzen des Ammoniaks, besonders in die noch warme Lösung, bewirkt ein Ausfallen des Amins in flüssigem Zustand.

Aus 70prozentigem Alkohol einige Male umkrystallisiert, bildet das Amidochlordiphenylamin lange farblose Nadeln, welche bei 99° schmelzen und in Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich sind.

Mit Säuren bildet das Amin Salze, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen.

Die Analyse des bei 80° getrockneten Körpers bestätigte die oben angegebene Formel.

I. 0,2120 gr Substanz lieferten 0,5124 gr Kohlensäure und 0,1029 gr Wasser;

II. 0,2306 gr Substanz lieferten 26,6 ccm Stickstoff bei 18° und 740 mm Druck;

III. 0,2055 gr Substanz gaben 0,1330 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 65,90 %	65,92 %	—	—
H = 5,04 %	5,39 %	—	—
N = 12,81 %	—	13,24 %	—
Cl = 16,25 %	—	—	16,01 %
100,00 %			

Pikrat.

$C_{12}H_{11}N_2Cl$, $C_6H_3N_3O_7$.

Beim Eingiessen einer alkoholischen Lösung des Amidochlordiphenylamins in eine mässig warme alkoholisch-wässerige Lösung von Pikrinsäure nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an und es scheiden sich beim Erkalten rötlich-gelbbraune Blättchen aus, welche sich aus heissem Alkohol unter Zusatz von wenig Pikrinsäure umkrystallisieren lassen. Sie sind in Chloroform ziemlich leicht löslich, werden dagegen von Äther nur schwierig aufgenommen.

Die Analyse des Körpers bestätigte die Vermutung, dass hier das einsäurige Pikrat des Amidochlordiphenylamins vorliege.

I. 0,2129 gr Substanz gaben 0,3769 gr Kohlensäure und 0,0673 gr Wasser.

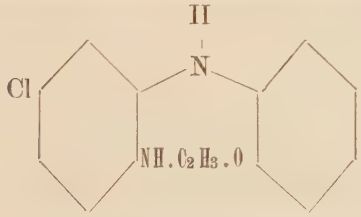
II. 0,1973 gr Substanz gaben 28,0 ccm Stickstoff bei 23° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2Cl$, $C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden: I.	II.
C = 48,27 %	48,29 %	—
H = 3,13 %	3,51 %	—
N = 15,64 %	—	16,03 %
Cl = 25,03 %	—	—
O = 7,93 %	—	—
100,00 %		

Essigsäureanhydrid und Amidochlordiphenylamin.

Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf Amidochlordiphenylamin ein. Je nach Wahl der Bedingungen kann jedoch ein Monacetylderivat oder eine sogenannte Anhydrobase entstehen. Die Bildung eines Körpers letzterer Art findet ihren Grund darin, dass die Amidogruppe im Amidochlordiphenylamin zur Imidgruppe die Orthostelle einnimmt, dasselbe also wie ein phenyliertes Orthodiamin reagieren muss.

Acetylamidochlordiphenylamin.



Übergiesst man Amidochlordiphenylamin mit Essigsäureanhydrid, so findet eine starke Wärmeentwickelung statt, und das Amin löst sich auf. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Es fällt hierbei das gebildete Acetylderivat als weisse, krystallinische Masse aus. — Mehr wie die berechnete Menge Essigsäureanhydrid (1 Mol.) darf zur Darstellung dieses Acetylderivates nicht verwendet werden, da sonst leicht die Bildung der schon erwähnten Anhydrobase vor sich geht. — Durch wiederholtes Umkrystallisieren der mit kaltem Alkohol gewaschenen Krystallmasse aus siedendem Alkohol erhält man das Acetylamidochlordiphenylamin in seidenartig glänzenden Nadeln, die sich in Äther und Chloroform sehr leicht, in Alkohol und

Benzol dagegen erst beim Erwärmen lösen. Eisessig löst den Körper ebenfalls leicht auf, durch Wasserzusatz wird er wieder krystallinisch ausgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt die angegebene Formel.

I. 0,2053 gr Substanz lieferten 0,4847 gr Kohlensäure und 0,1007 gr Wasser;

II. 0,2366 gr Substanz lieferten 23,6 ccm Stickstoff bei 20° und 738 mm Druck.

III. 0,2148 gr Substanz lieferten 20,0 ccm Stickstoff bei 14° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{12} H_{10} N_2 Cl (C_2 H_3 O)$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 64,49 %	64,39 %	—	—
H = 4,99 %	5,45 %	—	—
N = 10,75 %	—	11,32 %	10,80 %
O = 6,14 %	—	—	—
Cl = 13,63 %	—	—	—
100,00 %			

Acetylamidochlortrinitrodiphenylamin.

$C_{12} H_7 N_2 Cl (N O_2)_3 . C_2 H_3 . O.$

Wird Acetylamidochlordiphenylamin in Eisessig gelöst, und diese Lösung mit dem gleichen Volumen roter rauchender Salpetersäure versetzt, so erhält man nach dem Eingiessen dieses Gemisches in Wasser ein gelbes, kleinkrystallinisches Reaktionsprodukt als Ausscheidung, aus welchem sich durch Digerieren mit kaltem Alkohol und durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rückstandes aus siedendem Eisessig ein in hochgelben Blättchen krystallisierender Nitrokörper isolieren lässt. Derselbe ist in Benzol und Chloroform unlöslich, Alkohol löst ihn selbst bei Siedetemperatur nur wenig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 235°.

Die Analyse der durch Waschen mit Alkohol von anhaftendem Eisessig befreiten, bei 110° getrockneten Substanz

stimmt mit hinreichender Genauigkeit auf ein Trinitroderivat des im Vorhergehenden beschriebenen Acetylamidochlordiphenylamins.

I. 0,2312 gr Substanz lieferten 0,3575 gr Kohlensäure und 0,0576 gr Wasser;

II. 0,2136 gr Substanz gaben 34,0 ccm Stickstoff bei 25° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_5O_7Cl$:	Gefunden: I.	II.
C = 42,47 %	42,17 %	—
H = 2,53 %	2,73 %	—
N = 17,70 %	—	17,83 %
O = 28,32 %	—	—
Cl = 8,98 %	—	—
100,00 %		

Lässt man auf Acetylamidochlordiphenylamin in Eisessiglösung salpetrige Säure einwirken, indem man eine Lösung von salpetrigsaurem Natron hinzugiebt, so erhält man beim Verdünnen des Gemisches mit Wasser eine Ausscheidung farbloser Blättchen. Ihre alkoholische Lösung färbte sich nach kurzem Erhitzen gelbbraun, und beim Erkalten fiel nun ein gleichfarbiger Körper in Form von Nädelchen aus. Dieselben lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe auf.

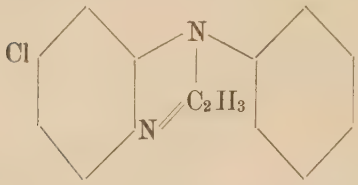
Die mit der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz vorgenommene Stickstoffbestimmung lässt erkennen, dass in das Acetylamidochlordiphenylamin eine Nitrosogruppe eingetreten ist. Vielleicht hat die Farben- und Krystallformveränderung des Körpers ihren Grund darin, dass während des Umkrystallisierens beim Erhitzen die Nitrosogruppe ihre Stellung im Molekül verändert hat, eine Erscheinung, wie sie schon mehrfach an sekundären aromatischen Nitrosaminen beobachtet worden ist.

0,2067 gr Substanz lieferten 26,8 ccm Stickstoff bei 15° und 726 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_3O_2Cl$:	Gefunden:
N = 14,51 %	14,70 %

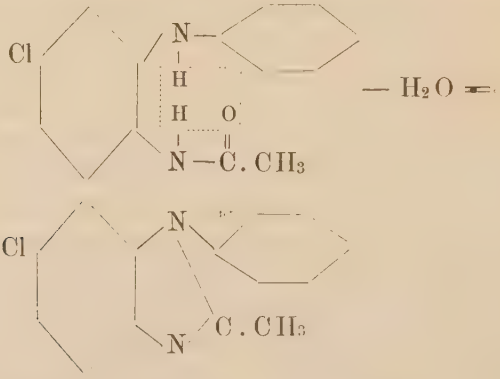
Phenyläthenylchlororthophenylendiamin.

(Äthenylorthoamidochlordiphenylamin.)



Wird Amidochlordiphenylamin kurze Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung gekocht, so findet die Reaktion nicht in der Bildung des schon beschriebenen Acetylamidochlordiphenylamins ihr Ende, sondern es wirkt das überschüssige Essigsäureanhydrid wasserentziehend auf das Acetylderivat ein und es entsteht eine Anhydrobase.

Der Vorgang lässt sich in folgendem Schema verdeutlichen:



Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser eingedampft und dabei ein halbflüssiger, klebriger Rückstand erhalten, welcher nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte.

Versetzt man die alkoholische Lösung dieses Rückstandes unter Abkühlung bis unter 0° vorsichtig mit Ammoniak und verdünnt, wenn die Flüssigkeit alkalisch ist, langsam mit kaltem Wasser, so scheidet sich die Äthenylbase in farblosen Nädelchen aus. Der Körper, welcher das Bestreben zeigt, aus seinen Lösungsmitteln flüssig auszufallen, konnte nur durch Fällung

seiner alkoholischen Lösung nach oben angegebener Art gereinigt werden. Er zeigt ausgesprochen basische Eigenschaften, indem er sich in Säuren löst. Nur aus sehr konzentrierten Lösungen wird er durch Wasserzusatz zum Teil wieder abgeschieden. Alkohol, Äther und Benzol nehmen ihn mit Leichtigkeit auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 96°.

Die Analyse wurde mit der bei 80° getrockneten Substanz vorgenommen. Die für den Kohlenstoff gefundene Zahl stimmt nicht ganz scharf auf die oben angegebene Formel; es ist dies auf die mangelhafte Reinigung zurückzuführen.

I. 0,2098 gr Substanz gaben 0,5286 gr Kohlensäure und 0,0920 gr Wasser;

II. 0,2047 gr Substanz gaben 21,2 ccm Stickstoff bei 26° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.
C = 69,28 %	68,71 %	—
H = 4,53 %	4,87 %	—
N = 11,55 %	—	11,58 %
Cl = 14,64 %	—	—
100,00 %		

Pikrat.

$C_{14}H_{11}N_2Cl$, $C_6H_3N_3O_7$.

Giesst man die warmen, mässig verdünnten alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und der Äthenylbase zusammen und lässt man die Flüssigkeit langsam erkalten, so scheiden sich schön gelb gefärbte, flache Nadeln aus, welche sich ihrem äusseren Ansehen nach von Pikrinsäure nur wenig unterscheiden, durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol aber von dieser wesentlich verschieden sind.

In Äther ist das Pikrat unlöslich, auch Benzol löst nur relativ geringe Mengen davon.

Die Analyse bestätigt mit hinreichender Genauigkeit, dass ein Molekül der Äthenylbase mit einem Molekül Pikrinsäure zusammengetreten ist.

I. 0,2100 gr Substanz lieferten 0,3916 gr Kohlensäure und 0,0612 gr Wasser;

II. 0,1882 gr Substanz lieferten 24,8 ccm Stickstoff bei 22° und 747 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 50,90 %	50,86 %	—
H = 2,97 %	3,24 %	—
N = 14,85 %	—	15,05 %
Cl = 23,75 %	—	—
O = 7,53 %	—	—
100,00 %		

Platindoppelsalz.

$2\,C_{14}H_{11}N_2Cl,\ 2\,HCl,\ PtCl_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die salzsaure Lösung der Äthenylbase mit Platinchlorid versetzt. Das sich ausscheidende bräunlich gefärbte Produkt wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und so in langen Nadeln erhalten.

In Wasser sowohl wie in Benzol ist das Platindoppelsalz unlöslich.

Die Analyse zeigte, dass der Körper von oben angegebener Zusammensetzung vorliegt.

I. 0,2022 gr Substanz lieferten 0,2761 gr Kohlensäure und 0,0538 gr Wasser;

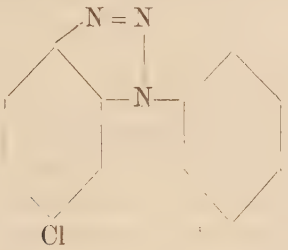
II. 0,1366 gr Substanz lieferten 7,7 ccm Stickstoff bei 14° und 748 mm Druck.

III. 0,2417 gr Substanz lieferten 0,0525 gr Platin.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 37,56 %	37,24 %	—	—
H = 2,68 %	2,96 %	—	—
N = 6,27 %	—	6,62 %	—
Cl = 31,75 %	—	—	—
Pt = 21,74 %	—	—	21,72 %
100,00 %			

Salpetrige Säure und Amidochlordiphenylamin.

Phenylazimidochlorbenzol.



In vorliegender Arbeit ist schon ein Körper aus der Klasse der Azimide beschrieben worden. Derselbe entstand durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dinitrophenylamidotoluylamin. Da nun das Orthoamidochlordiphenylamin gleichfalls als ein phenyliertes Orthodiamin aufzufassen ist, so musste es mit salpetriger Säure ein Azimid liefern und zwar ein Azimidochlorbenzol, welches an Stelle des Imidwasserstoffs einen Benzolrest enthält. Seine Darstellung geschah wie folgt:

Eine alkoholische Lösung von Amidochlordiphenylamin wurde mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und in das abgekühlte Gemisch die konzentrierte Lösung von wenig mehr als der berechneten Menge salpetrigsaurem Natron einfliessen gelassen. Die Lösung nahm zunächst eine rote Färbung an, welche nach Zusatz von weiterem salpetrigsauren Natron in Gelbbraun überging. Mit der Bildung des Azimids stehen diese Farbenerscheinungen in keinem Zusammenhange; sie sind die Folgen einer teilweisen Oxydation des Amins. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser schieden sich Krystallnadeln aus, die in heissem Alkohol ohne Stickstoffentwickelung löslich sind. Sie krystallisieren aus dieser Lösung beim Erkalten wieder aus und zeigen eine rosarote Färbung. Letztere ist für den Körper nicht typisch, sondern die Folge einer geringen Ver-

unreinigung, und lässt sich nur durch häufiges Umkrystallisieren des Körpers aus heissem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle entfernen. In reinem Zustande bildet das Phenylazimidochlorbenzol prächtige, seidenglänzende, farblose Nadeln, welche bei 128° schmelzen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Farbe. Heisse wässerige Flüssigkeiten nehmen es nur wenig auf, Äther löst es ziemlich leicht, Benzol und Eisessig sehr leicht. Aus letztgenanntem Lösungsmittel wird es durch Wasserzusatz wieder krystallinisch abgeschieden.

Gegen Salpetersäure sowohl als auch gegen Ätzalkalien erweist sich das Azimid äusserst beständig.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit grosser Genauigkeit auf die oben angegebene Formel.

I. 0,2009 gr Substanz lieferten 0,4622 gr Kohlensäure und 0,0700 gr Wasser;

II. 0,2194 gr Substanz lieferten 35,3 ccm Stickstoff bei 22° und 747 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 62,74 %	62,74 %	—
H = 3,49 %	3,87 %	—
Cl = 15,47 %	—	—
N = 18,30 %	—	18,38 %
100,00 %		

Farbstoff aus Amidochlordiphenylamin.

Die sauren Lösungen des Amidochlordiphenylamins nehmen beim Stehen in offenen Gefässen bald eine violette bis blaue Färbung an. Im Besonderen thut es die essigsaure. Sie färbt sich rasch rotviolett und scheidet an der Oberfläche metallisch glänzende Häutchen ab. Diese Eigenschaft des Amidochlordiphenylamins gab Veranlassung dazu, sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen.

Eine alkoholische Lösung des Amidochlordiphenylamins wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt und zu der erhitzten Flüssigkeit wässerige Eisenchloridlösung im Überschuss hinzugefügt. Es färbte sich das Gemisch hierbei intensiv violettrot, und bald schieden sich verfilzte Nadeln ab, welche im auffallenden Licht eine braune Farbe und bronzeartigen Schimmer zeigten, im durchfallenden Lichte dagegen tief violettblau gefärbt waren. Durch Abdampfen des Reaktionsgemisches unter Wasserzusatz wurde die Abscheidung des Oxydationsproduktes vervollständigt. Man erhielt dasselbe auf diese Weise in metallisch glänzenden, gelbgrünen Nädelchen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind und deshalb durch Waschen mit Wasser von Eisenchlorür und -chlorid befreit werden konnten. Sie stellen das

Salzsaure Salz

des Farbstoffes dar, sind in Alkohol ziemlich leicht löslich und ebenso in siedendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz aus letztgenannter Lösung in Form einer bronzefarbenen Gallerte aus, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen verfilzten, im durchfallenden Licht tiefblau erscheinenden Nädelchen besteht. Durch Zusatz von Ammoniak zur alkoholischen, nicht allzusehr verdünnten Lösung dieses Körpers erhält man die

Base des Farbstoffes

als braunrote krystallinische Ausscheidung. Dieselbe ist ziemlich zersetzlich und lässt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol nur schwierig rein erhalten. In Wasser ist sie vollständig unlöslich, Benzol und Chloroform nehmen sie leicht auf. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit violetter Farbe gelöst, welche sich bei Wasserzusatz nicht verändert.

Gegen 200° zersetzt sie sich unter Schwärzung. Keine ihrer Lösungen zeigt Fluorescenz.

Setzt man konzentrierte Schwefelsäure zu einer warmen alkoholischen Lösung der Base oder des salzsauren Salzes, so erhält man beim Erkalten das

Sulfat

in gelbgrünen, metallisch glänzenden Blättchen.

Beim Zusammengiessen selbst verdünnter heisser alkoholischer Lösungen der Farbstoffbase (oder des salzsauren Salzes) und überschüssiger Pikrinsäure und Erkaltenlassen des Gemisches erhält man das

Pikrat

in prächtigen, dunkelgrünen Nadeln.

Die Zusammensetzung und Konstitution des Farbstoffes wurde nicht ermittelt, vermutlich enthält er vier Benzolreste.

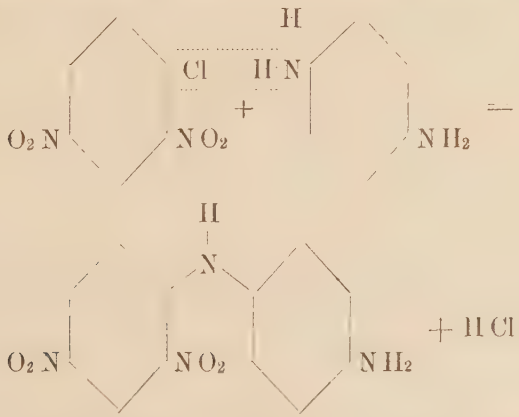
Erwärmt man eine mit Salzsäure versetzte, alkoholische Lösung des Amidochlordiphenylamins mit Benzaldehyd und setzt nach dem Erkalten weitere konzentrierte Salzsäure zu, so scheiden sich farblose Nädelchen aus, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

Auch Krokonsäure wirkt auf Amidochlordiphenylamin ein. Es bildet sich ein schwarzgrüner Niederschlag, welcher aus mikroskopisch kleinen, kugeligen Krystallaggregaten besteht.

Theoretische Schlussbetrachtung.

Über die Konstitution des in vorliegender Arbeit beschriebenen Diamidophenazins

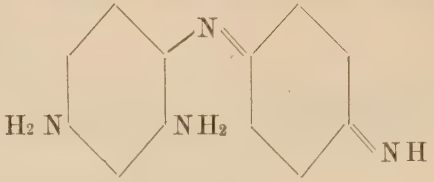
kann kein Zweifel herrschen. Seine Bildungsweise ist rein synthetischer Natur. Die erste Verkettung der beiden Benzolkerne bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Paraphenylendiamin geschah unter Austritt von Salzsäure:



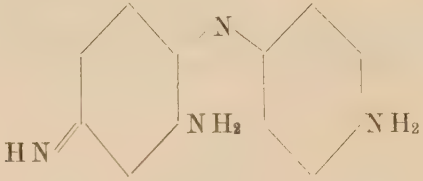
Es muss also die Kondensation an der Stelle stattgefunden haben, wo das Halogen ausgetreten ist.

Das entstandene Orthoparadinitroparaamidodiphenylamin wurde durch Reduktion in Orthodiparatriamidodiphenylamin

umgewandelt. Dieses Triamidodiphenylamin lieferte bei der Oxydation ein Indamin, dessen Konstitution diese:



oder auch eine solche:

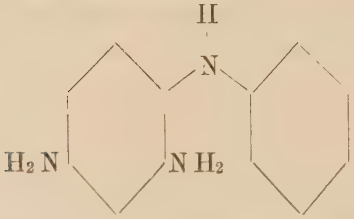


sein kann.

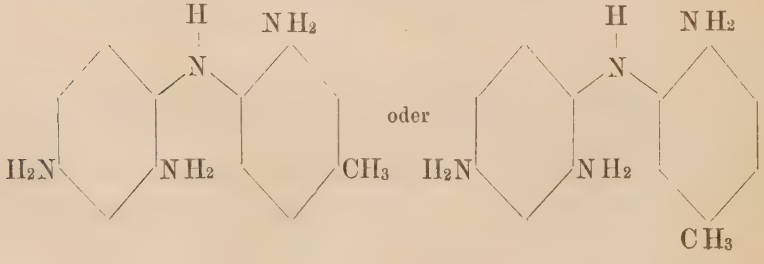
Es kommt jedoch dieser Umstand bei der Frage nach der Konstitution des durch Weiteroxydation des Indamins entstehenden Diamidophenazins nicht in Betracht.

Es wurde auch versucht, durch Oxydation

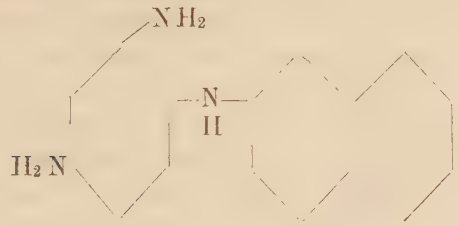
1. des Diamidodiphenylamins von dieser Konstitution:



2. des Diamidophenylamidotoluylamins von der Konstitution:

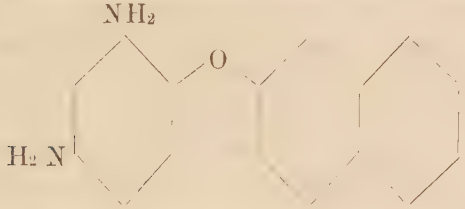


3. des Diamidophenyl-β-naphtylamins von dieser Konstitution:



und

4. das Diamidophenyl-β-naphtols von der Konstitution:

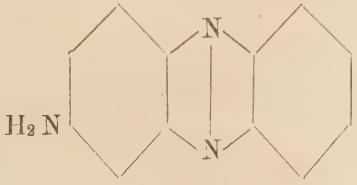


zu Azinen, beziehungsweise (4.) einem Oxazin, zu gelangen.

In den ersten drei Fällen konnte die Azinbildung mit Sicherheit konstatiert werden, sowohl durch die Fluorescenz der ätherischen Ausschüttelungen der Reaktionsgemische, als auch durch typische Farbenreaktionen, welche die an den Gefässwandungen haftenden spurenhaften Mengen von gebildeten Azinen mit konzentrierter Schwefelsäure gaben.

Es waren die Ausbeuten in allen drei Fällen so minimale, dass genauere Untersuchungen der Körper nicht konnten vorgenommen werden.

Bei Fall 1. sollte dasselbe Eurhodin entstehen, welches O. Fischer und Hepp durch Erhitzen des Griess'schen Diamidophenazins mit Zinkstaub erhielten.



Die Thatsache, dass die Reaktionen hier nicht so glatt verlaufen, wie dies beim Triamidodiphenylamin der Fall ist, hängt vielleicht zusammen mit dem Umstand, dass bei den drei ersten Aminen die Parastellen der bindenden Stickstoffatome nicht beide durch Amidogruppen besetzt sind und so charakteristische Indamine nicht als Zwischenprodukte entstehen können. Beim Hinzufügen des Weldonbraunsteins färbten sich die neutralen Lösungen direkt braungelb, während bei der Oxydation des Triamidodiphenylamins zuerst die blauviolette Färbung auftrat.

Der Vorgang der Azinbildung durch Oxydation ist auch insofern bei den einkernigen Orthodiaminen und Polyaminen anderer Art wie bei den orthoamidierten Diphenylaminderivaten, als bei ersteren die beiden Kerne zunächst noch nicht verkettet sind, sich also bei der Oxydation, wenn man so sagen kann, die reaktionsfähigsten Stellen noch auswählen können nach jener Gesetzmässigkeit, auf welche Nietzki zuerst aufmerksam gemacht hat.[1])

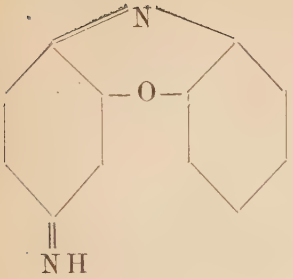
Bei den orthoamidierten Diphenylaminderivaten jedoch sind die beiden Kerne schon durch ein Stickstoffatom verkettet. Es muss also die Schliessung des Azinringes (d. h. das Eingreifen des zweiten Stickstoffatoms in den anderen Kern) an einer bestimmten Stelle stattfinden.

Das Orthoparadiamidophenyl-β-Naphtol zeigte bei dem Oxydationsversuch nicht die geringste Farbstoffbildung, was auch mit der Theorie im Einklang steht.

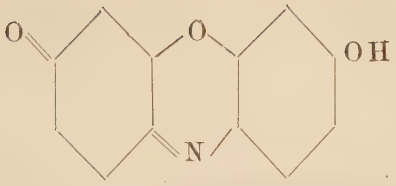
Es ist bis jetzt noch kein Phenoxazinfarbstoff bekannt, bei welchem, wie dies bei einem sich aus Diamidophenyl-β-naphtol bildenden der Fall sein müsste, die beiden Parastellen des Bindestickstoffs unbesetzt sind.

Als Beispiele von Oxazinderivaten mögen folgende angeführt sein:

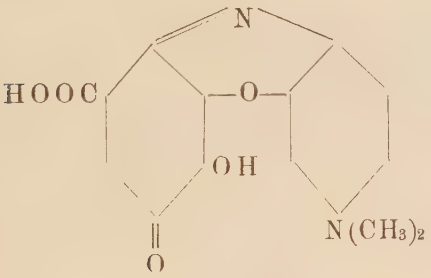
[1]) Berichte, XXII, 3039.



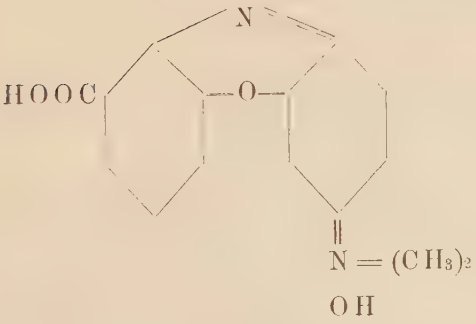
Naphtolblau



Resorufin



oder



Gallocyanin.

Zusammenstellung der Resultate vorliegender Arbeit.

1. Durch Oxydation des Triamidodiphenylamins in neutraler Lösung mittels Weldonschlammes gelingt es, dasselbe in ein Diamidophenazin von dieser Konstitution überzuführen:

Dasselbe besitzt basische Eigenschaften. Als Zwischenprodukt tritt ein Indamin auf.

2. Durch Zusatz von Salpetersäure zu einer wässerigen Lösung des Diamidophenazins erhält man sein Nitrat in grünen, metallglänzenden Nadeln:

$$C_{12}\,H_{10}\,N_4\,.\,H\,N\,O_3.$$

3. Auch mit Pikrinsäure bildet Diamidophenazin ein einsäuriges Salz:

$$C_{12}\,H_{10}\,N_4\,.\,C_6\,H_3\,N_3\,O_7.$$

4. Durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Diamidophenazins entsteht ein Platindoppelsalz, welches Krystallwasser enthält und durch Kochen mit Wasser zersetzt wird:

$$2\,C_{12}\,H_{10}\,N_4\,.\,2\,H\,Cl,\;Pt\,Cl_4\,.\,2\,aq.$$

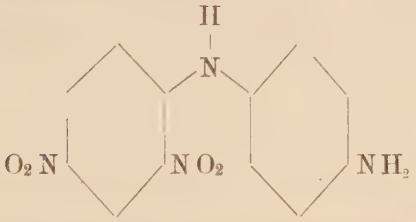
5. Essigsäureanhydrid führt Diamidophenazin in ein Diacetylderivat über, welches durch Schwefelsäure beim Erwärmen verseift wird:

$$C_{12}\,H_8\,N_4\,(C_2\,H_3\,.\,O)_2.$$

6. Mit Hilfe der Griess'schen Reaktion lassen sich die Amidogruppen des Diamidophenazins eliminieren. Man erhält so das Phenazin (Azophenylen) vom Schmelzpunkt 171°:

---

7. Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Paraphenylendiamin entsteht ein Dinitroamidodiphenylamin von basischen Eigenschaften:



8. Mit Pikrinsäure bildet dieser Körper ein einbasisches Salz:

$$C_{12}\,H_{10}\,N_4\,O_2\,.\,C_6\,H_3\,N_3\,O_7.$$

9. Mit 1 Molekül Essigsäureanhydrid liefert derselbe ein Monacetylderivat, welches auch durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Monacetylparaphenylendiamin erhalten wurde:

$$C_{12}\,H_9\,N_4\,O_2\,.\,C_2\,H_3\,.\,O.$$

10. Beim Kochen des Dinitroamidodiphenylamins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat, dessen eine Acetylgruppe nicht sehr fest gebunden ist:

$$C_{12}\,H_8\,N_4\,O_2\,(C_2\,H_3\,.\,O)_2.$$

11. Dinitroamidodiphenylamin wird durch saure Zinnchlorürlösung zu Triamidodiphenylamin reduziert. Durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol zur wässerigen Lösung

des salzsauren Salzes erhält man das dreisäurige Sulfat des Triamidodiphenylamins:

$$2\,C_{12}H_{14}N_4 \,.\, 3\,H_2SO_4.$$

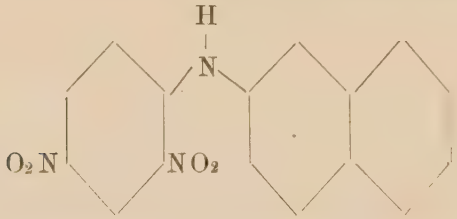
12. Dinitrochlorbenzol reagiert auf Orthotoluylendiamin unter Bildung eines Dinitrophenylamidotoluylamins:

$$\left.\begin{array}{r}(NO_2)_2 \,.\, C_6H_3 \\ NH_2 \,.\, C_7H_7\end{array}\right\rangle NH$$

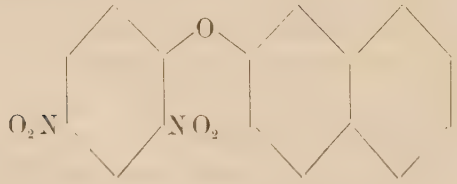
13. Letzteres verhält sich wie ein Orthodiamin; salpetrige Säure verwandelt es in ein phenyliertes Azimid:

$$\begin{array}{l}(NO_2)_2 \,.\, C_6H_3 \diagdown \\ \qquad\qquad\quad N \\ C_7H_7 - N = N \diagup\end{array}$$

14. Dinitrochlorbenzol kondensiert sich mit β-Naphtylamin unter Bildung von Dinitrophenylnaphtylamin:

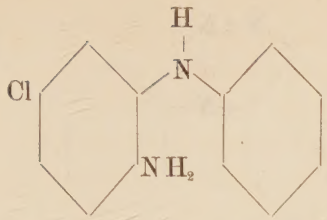


15. Auf β-Naphtol reagiert Dinitrochlorbenzol in Gegenwart von essigsaurem Natron unter Bildung eines Dinitrophenyläthers des β-Naphtols:



---

16. Durch Reduktion des von Laubenheimer aus Nitrometachlornitrobenzol und Anilin dargestellten Nitrochlordiphenylamins wurde das Amidochlordiphenylamin gewonnen:



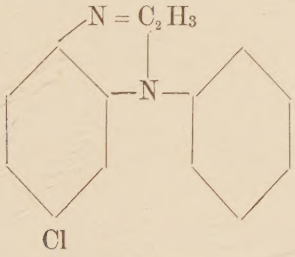
17. Dasselbe tritt mit Pikrinsäure zu einem einsäurigen Salz zusammen:

$$C_{12}H_{11}N_2Cl \,.\, C_6H_3N_3O_7.$$

18. Essigsäureanhydrid wirkt auf Amidochlordiphenylamin ein. Bei vorsichtiger Behandlung resultiert ein Monacetylderivat:

$$HN\begin{cases} C_6H_3 \,.\, Cl \,.\, NH \,.\, C_2H_3 \,.\, O \\ C_6H_5 \end{cases}$$

19. Wird Amidochlordiphenylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht eine phenylierte Äthenylbase, das Phenyläthenylchlororthophenylendiamin:



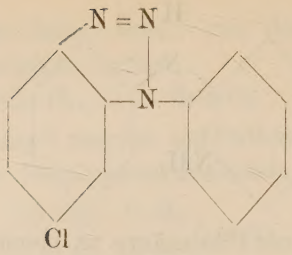
20. Beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und der Äthenylbase erhält man das Pikrat der letzteren in Form von gelben, flachen Nadeln:

$$C_{14}H_{11}N_2Cl \,.\, C_6H_3N_3O_7.$$

21. Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Äthenylbase hinzugefügt bewirkt die Ausscheidung ihres Platindoppelsalzes:

$$2\,C_{14}H_{11}N_2Cl \,.\, 2\,HCl,\ PtCl_4.$$

22. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidochlordiphenylamin entsteht ein phenyliertes Azimid, das Phenylazimidochlorbenzol, von dieser Konstitution:



23. Die Oxydation des Amidochlordiphenylamins mittels Eisenchlorid führt zu einem basischen Farbstoff.